

- ной способности металлической меди // Физикохимия ультрадисперсных (нано-)систем: Труды VI Всеросс. (Междунар.) конф. – М., 2003. – С. 83–84.
13. Рипан Р., Четьяну И. Неорганическая химия. Т. 2. Химия металлов. – М.: Мир, 1972. – 871 с.
14. Великов А.А., Вавилкин. А.С. Реконструированный микрокалориметр ДАК-1-1 для исследования веществ разного агрегатного состояния // Журнал физической химии. – 1989. – Т. 63. – Вып. 1. – С. 282–284.
15. Иванов Г.В., Яворский Н.А., Котов Ю.А., Давыдович В.И., Мельникова Г.А. Самораспространяющийся процесс спекания ультрадисперсных металлических порошков // Доклады АН СССР. – 1984. – Т. 275. – № 4. – С. 873–875.
16. Полубояров В.А., Лапин А.Е., Коротаева З.А., Черепанов А.Н., Солоненко О.П., Коботаева Н.С., Сироткина Е.Е., Корчагин М.А. Влияние механической активации металлических порошков на их реакционную способность и свойства плазменных покрытий // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – Т. 10. – № 1–2. – С. 219–225.

Поступила 02.04.2008 г.

УДК 535.37

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИЛОКСАЗОЛА В РАСТВОРАХ И ТВЕРДЫХ МАТРИЦАХ

И.В. Мاستушкина, Р.Т. Кузнецова, И.В. Рудь, В.Я. Артюхов

Томский государственный университет

E-mail: kuznetrt@phys.tsu.ru

Обсуждаются результаты исследований спектрально-люминесцентных и кислотно-основных свойств метоксизамещенных пиридиллоксазолов $4\text{PyOCH}_3\text{PO}$ и $4\text{PyOCH}_3\text{POCH}_2\text{Ph}^+\text{Cl}^-$ при оптическом возбуждении в растворах различной кислотности и силикатных тонких пленках. На основании сопоставления результатов проведенных экспериментов и квантово-химических расчетов проанализированы возможности специфических взаимодействий молекул люминофоров по одному или нескольким из протонноакцепторных центров молекул (атому азота пиридинового цикла, атомам азота и кислорода оксазольного цикла и метокси- $(-\text{OCH}_3)$ группы) с сольватной оболочкой. Определены количественные характеристики основности, характеризующие эффективность образования ионных форм. Установлены механизмы взаимодействия молекул красителей с поверхностью наноразмерных пор полимерных силикатных матриц.

Введение

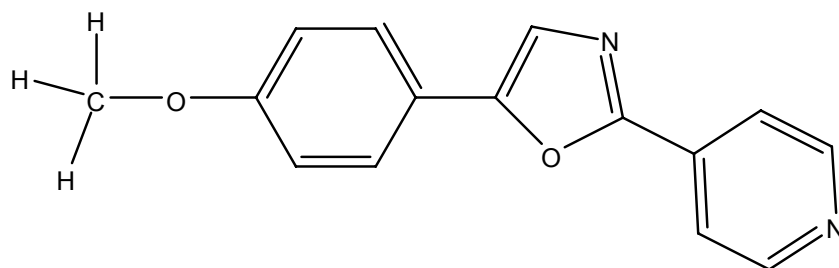
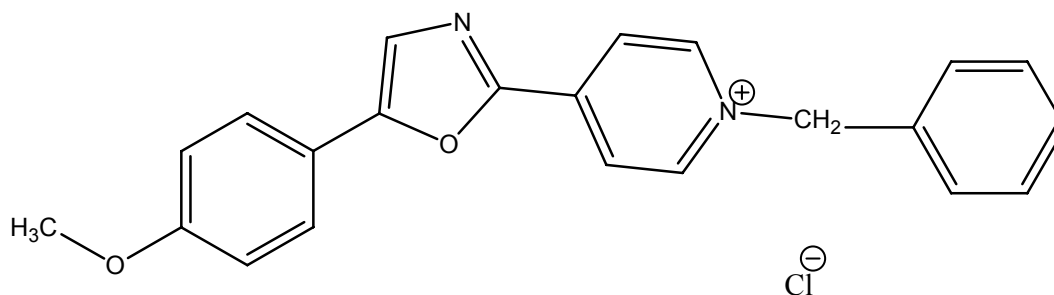
Сложные органические молекулы могут использоваться в качестве активных сред перестраиваемых лазеров, а также современных оптических материалов для оптоэлектронной, полупроводниковой и медицинской промышленности. Яркими представителями таких молекул являются производные пиридиллоксазола, отличающиеся тем, что могут образовывать различные излучающие ионные формы [1–3]. Это позволяет создавать перестраиваемые в широкой области спектра лазеры на их основе, а также использовать такие соединения при создании светоизлучающих диодов на основе твердотельных пленок, окрашенных этими красителями [4]. Для целенаправленного создания таких устройств и повышения их эффективности необходимо изучение межмолекулярных взаимодействий таких молекул с окружением в основном и электронно-возбужденных состояниях, что и является целью данной работы.

Объекты и методы исследования

Исследовались спектрально-люминесцентные свойства производных пиридиллоксазола $4\text{PyOCH}_3\text{PO}$ и $4\text{PyOCH}_3\text{POCH}_2\text{Ph}^+\text{Cl}^-$ (рис. 1) при тем-

пературе 20°C в нейтральных растворах (этанол-ректификат, пентан, дистиллированная вода), а также с добавлением H_2SO_4 в разных концентрациях, в сравнении с силикатными гель-пленками, толщиной менее 1 мкм, и объемными гель-матрицами на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) и винилтриэтоксисилана (ВТЭОС) с внедренными в них исследуемыми молекулами. Твердые силикатные матрицы образованы полимерными неорганическими молекулами, в состав которых входят силосановые $(\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv)_n$ и силанольные $(\equiv\text{Si}-\text{OH})_m$ группы при разном соотношении n и m в зависимости от состава реакционной смеси и условий синтеза. Между полимерными молекулами в процессе сушки возникают наноразмерные поры [5], куда «встраиваются» органические молекулы. Пленки нанесены на кварцевые подложки методом центрифугирования [2]. Для целенаправленного создания окрашенных матриц необходимо изучать взаимодействие органических молекул с матрицей, которое определяет оптические свойства материала.

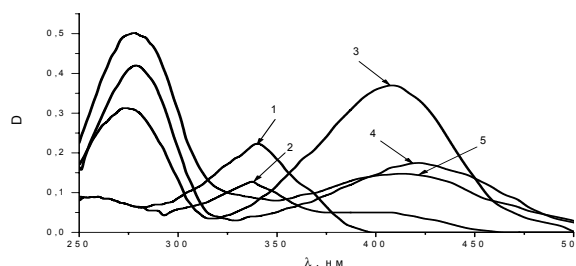
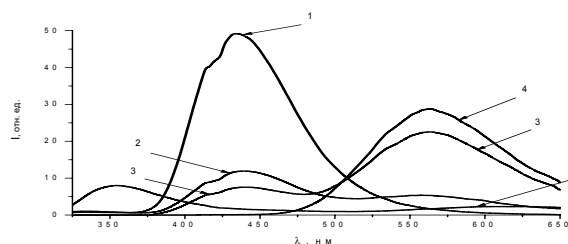
Измерение спектрально-люминесцентных параметров осуществлялись с помощью спектрофотометра «Specord M-40» и спектрофлуориметра «Solar CM-2203».

4PyOCH₃PO4PyOCH₃POCH₂Ph⁺Cl⁻**Рис. 1.** Графические формулы производных пиридилоксазола

Значения концентрационных констант основности (pK_s) определялись из экспериментальных кривых титрования, которые были построены по изменениям спектров поглощения — $pK_a(S_0)$ и флуоресценции $pK_a(S_1^{\text{флуор}})$ при подкислении растворов. Из сдвигов максимумов полос поглощения при переходе от нейтральной к ионной форме определялись значения $pK_a(S_1^{\text{ф-к}})$ [6]. Эти значения характеризуют вероятность образования ионных форм молекул при взаимодействии с протонодонорным растворителем в основном — $pK_a(S_0)$, флуоресцентном — $pK_a(S_1^{\text{флуор}})$ возбужденном франк-кондоновском $pK_a(S_1^{\text{ф-к}})$ состояниях, и представляют значение отрицательного логарифма концентрации H_2SO_4 (в моль/л) — для этанольных растворов, либо значение pH — для водных растворов, при которых протонирование (образование ионных форм) осуществляется на 50 %. Для интерпретации спектров, полученных в подкисленных растворах и отличающихся сложным составом, были проведены квантово-химические расчеты спектров полуэмпирическим методом частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием и структуры образованных ионов методом молекулярного электростатического потенциала по методам, описанным в [7].

Результаты и их обсуждение

Наличие в молекуле 4PyOCH₃PO нескольких активных центров различных функциональных групп (пиридиновый азот, оксазольный азот и кислород, метоксигруппа) затрудняет определение механизма взаимодействия молекулы красителя со средой. На основании проведенных спектрально-люминесцентных исследований сделаны выводы о протекающих процессах взаимодействия.

**Рис. 2.** Спектры поглощения этанольных растворов 4PyOCH₃PO, содержащих H₂SO₄: 1) 0; 2) 0,01; 3) 30; 4) 50; 5) 95 % H₂SO₄**Рис. 3.** Спектры флуоресценции этанольных растворов 4PyOCH₃PO, содержащих H₂SO₄: 1) 0; 2) 0,05; 3) 0,1; 4) 0,5; 5) 95 % H₂SO₄

На спектрах поглощения и флуоресценции этанольных растворов 4PyOCH₃PO (рис. 2, 3) видно, что при постепенном подкислении серной кислотой наблюдаются изменения спектров уже при малых добавлениях кислоты (порядка 0,01 до 20 %): уменьшается интенсивность поглощения полос с $\lambda_{\text{макс}}=340$ нм и увеличивается с $\lambda_{\text{макс}}=400$ нм (рис. 2). Аналогичные изменения наблюдаются в спектре флуоресценции для полос с максимумами на 440 и 560 нм (рис. 3). Эти изменения обратимы: разбавление концентрированных кислых растворов воз-

вращает спектры к первоначальному виду, характерному для менее подкисленных или не содержащих кислоты растворов. Это означает, что процесс характеризует ион-нейтральное равновесие, при достаточной концентрации кислоты протон из сольватной оболочки присоединяется к атому азота пиридинового цикла $4\text{PyOCH}_3\text{PO}$, при уменьшении концентрации H_2SO_4 — отрывается (во всех растворах концентрация красителя $C=10^{-5}$ моль/л).

При дальнейшем подкислении (до 50 % H_2SO_4) максимум спектра поглощения сдвигается далее длинноволновую сторону до 450 нм, а флуоресценции — до 650 нм, что связано с дальнейшим процессом протонирования молекул красителя: второй протон присоединяется к атому азота оксазольного цикла. Когда содержание H_2SO_4 превышает 50 %, полосы в спектрах поглощения начинают уширяться, а максимум смещается в коротковолновую сторону, что может быть связано с наличием в растворе сразу нескольких ионных форм молекулы. Эти выводы сделаны при анализе спектров $4\text{PyOCH}_3\text{POCH}_2\text{Ph}^+\text{Cl}^-$.

На рис. 4 и 5 представлены спектры поглощения и флуоресценции этанольных растворов $4\text{PyOCH}_3\text{POCH}_2\text{Ph}^+\text{Cl}^-$ и при подкислении их серной кислотой.

Из рисунков видно, что спектры поглощения и флуоресценции нейтральных растворов $4\text{PyOCH}_3\text{POCH}_2\text{Ph}^+\text{Cl}^-$ практически совпадают со спектрами ионной формы $4\text{PyOCH}_3\text{PO}$, не изменяются при малых концентрациях H_2SO_4 (до 20 %), и только при достаточном количестве протонов в сольватной оболочке (больше 20 % H_2SO_4) начинает образовываться катионная форма кватернированной соли $4\text{PyOCH}_3\text{POCH}_2\text{Ph}^+\text{Cl}^-$, спектры которой практически совпадают со спектрами дикатиона $4\text{PyOCH}_3\text{PO}$ (сравнить рис. 2, 3 и 4, 5). Поэтому мы полагаем, что образование дикатиона $4\text{PyOCH}_3\text{PO}$ связано с присоединением протона к атому азота оксазольного цикла, поскольку спектры неподкисленного раствора $4\text{PyOCH}_3\text{POCH}_2\text{Ph}^+\text{Cl}^-$, в котором пиридиновый азот связан химическим заместителем, совпадают со спектрами катиона $4\text{PyOCH}_3\text{PO}$.

На рис. 6, 7 представлены спектры поглощения и флуоресценции водных растворов $4\text{PyOCH}_3\text{PO}$ при различных концентрациях H_2SO_4 . Качественно эти спектры можно сопоставить со спектрами этанольных растворов, однако видно и существенное различие: при добавлении 0,01 % H_2SO_4 в этанольных растворах поглощает нейтральная и только начинает образовываться ионная форма, а в водных — сразу исчезает нейтральная форма и поглощает только ионная, т. е. водный раствор способствует образованию иона.

В спектре флуоресценции $4\text{PyOCH}_3\text{PO}$ в нейтральной воде (без добавления H_2SO_4) в отличие от этанольного раствора имеется два максимума, принадлежащих к нейтральной ($\lambda_{\text{макс}}=470$ нм) и катионной ($\lambda_{\text{макс}}=580$ нм) формам (рис. 8), хотя спектр поглощения водных растворов соответствует погло-

щению только нейтральной формы (с $\lambda_{\text{макс}}=340$ нм, рис. 6). Такое несоответствие можно объяснить увеличением эффективности образования иона при возбуждении, которая в нейтральном водном растворе приводит к смещению ион-нейтрального равновесия из-за наличия 10^{-7} моль/л OH_3^+ . Увеличение эффективности протонирования при возбуждении не может реализоваться в этаноле, т. к. отсутствуют свободные (или сольватированные) протоны в сольватной оболочке из нейтрального этанола.

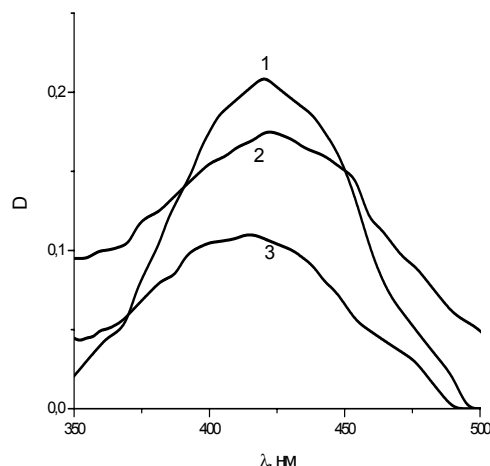


Рис. 4. Спектры поглощения этанольных растворов $4\text{PyOCH}_3\text{POCH}_2\text{Ph}^+\text{Cl}^-$, содержащих H_2SO_4 : 1) 0; 2) 70; 3) 95 % H_2SO_4

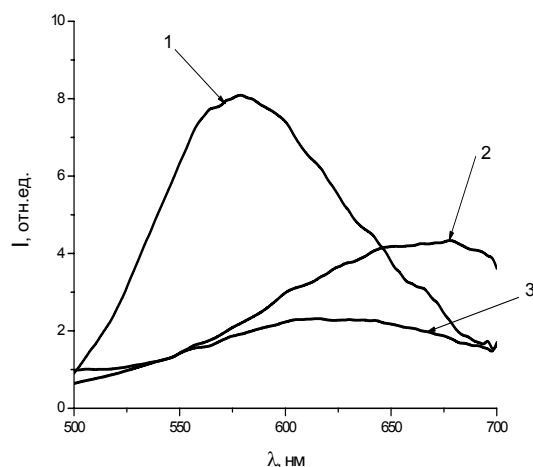


Рис. 5. Спектры флуоресценции этанольных растворов $4\text{PyOCH}_3\text{POCH}_2\text{Ph}^+\text{Cl}^-$, содержащих H_2SO_4 : 1) 0; 2) 30; 3) 80 % H_2SO_4

В табл. 1 представлены значения $\text{pK}_a^{\text{H} \rightarrow \text{кат}}$ для процесса перехода от нейтральной формы к катионной и $\text{pK}_a^{\text{кат} \rightarrow \text{дикат}}$ для процесса перехода от катиона к дикатиону молекулы $4\text{PyOCH}_3\text{PO}$ в разных электронных состояниях.

Следует подчеркнуть, что в возбужденных состояниях эффективность образования ионных форм выше, чем в основном в обоих растворителях (табл. 1), что связано с переносом электронной плотности при возбуждении на протоноакцепторные центры.

Таблица 1. Значения pK_a для растворов $4RuOCH_3PO$ в разных растворителях и разных электронных состояниях

Раствор $4RuOCH_3PO$	pK_a	S_0	$S_1^{ф-к}$	$S_1^{флуор}$
В этаноле	$pK_{a^{H \rightarrow кат}}$	2,5	13,4	2,6
	$pK_{a^{кат \rightarrow дикат}}$	-0,7	1,60	-0,2
В воде	$pK_{a^{H \rightarrow кат}}$	4,2	13,3	12,0
	$pK_{a^{кат \rightarrow дикат}}$	-0,8	1,40	-0,2

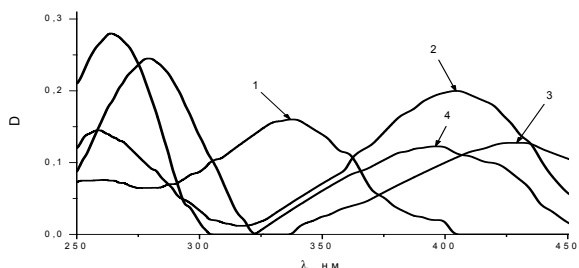


Рис. 6. Спектры поглощения водных растворов $4RuOCH_3PO$, содержащих H_2SO_4 : 1) 0; 2) 0,01; 3) 50; 4) 95 % H_2SO_4

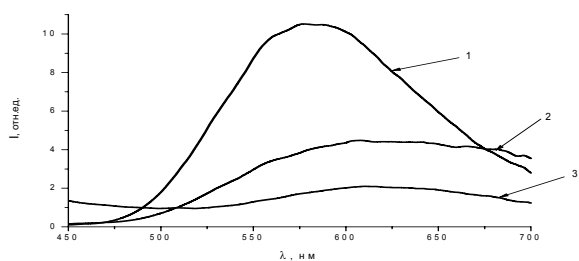


Рис. 7. Спектры флуоресценции водных растворов $4RuOCH_3PO$, содержащих H_2SO_4 : 1) 0,5; 2) 10; 3) 95 %

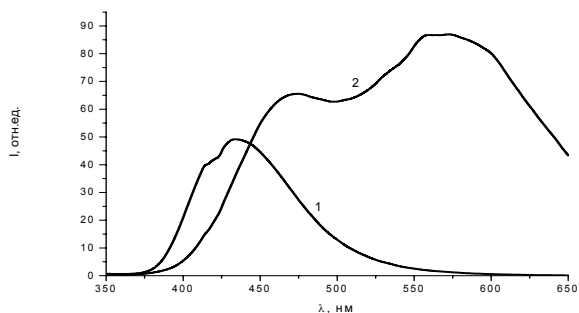


Рис. 8. Спектры флуоресценции нейтральных растворов $4RuOCH_3PO$: 1) в этаноле, 2) в воде

Для первого процесса значения pK_a в воде больше по сравнению с этанолом для всех состояний, по причине, которая указана выше, что демонстрирует межмолекулярный эффект основности. Для второго процесса влияние сольватной оболочки на присоединение протона незначительно, т. к. он осуществляется при высоких концентрациях кислоты, т. е. сольватная оболочка насыщена протонами, и эффективность протонирования определяется, в основном, внутримолекулярными свойствами.

Попытки проанализировать спектры поглощения и флуоресценции затруднены, когда мы имеем дело с сильно подкисленными растворами (концентрации H_2SO_4 больше 50 %): широкие и малоинтенсивные полосы в спектрах, присутствие сразу

нескольких максимумов полос в спектрах флуоресценции (рис. 4–7). Для анализа сложных случаев сравниваются расчетные и экспериментальные значения максимумов поглощения разных ионных форм, структура которых определена методом МЭСП [7], и сделаны попытки объяснить эти явления (табл. 2). Из таблицы следует, что с учетом влияния растворителя (пентан < этанол < вода) существует удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных результатов для нейтральной формы (расчет выполнен для изолированной молекулы). Согласно расчетам уширение спектров поглощения и излучения и общий их сдвиг в коротковолновую область могут быть обусловлены одновременным присутствием в кислых растворах (более 50 % H_2SO_4) нескольких дикатионных (кроме названных еще с протонами на пиридиновом азоте и оксазольном кислороде) и даже трикатионной формы $4RuOCH_3PO$ с протонами на пиридиновом и оксазольном азотах и кислороде OSN_3 группы. Образование таких форм является конкурирующим в растворах повышенной кислотности.

Таблица 2. Максимумы поглощения, полученные в результате квантово-химических расчетов разных (нейтральных и ионных) форм $4RuOCH_3PO$, и экспериментальные значения максимумов поглощения и флуоресценции, полученные в этанольных растворах $4RuOCH_3PO$ с различной концентрацией H_2SO_4

Форма молекулы, растворитель, (концентрация H_2SO_4 , %)	$\lambda_{max}^{пол}$ (расчет), нм	$\lambda_{max}^{пол}$ (эксп.), нм	$\lambda_{фл}^{пол}$ (расчет), нм ($\lambda_{фл}^{пол} = 308$ нм)
Нейтральная в пентане		320	434
Нейтральная в этаноле	307	340	435
Нейтральная в воде		340	470; 560
Катион: $N_{\text{пирид}}H^+$, (0,05...20)	392	400	560
Дикатион: $N_{\text{пирид}}H^+$, $N_{\text{оксаз}}H^+$, (30...50)	450	450	650
Дикатион: $N_{\text{пирид}}H^+$, $O_{\text{оксаз}}H^+$, (50...95)	413	350...500,	610
Дикатион: $N_{\text{пирид}}2H^+$, (50...95)	500	350...500,	–
		макс. на 410 нм	
Трикатион: $N_{\text{пирид}}H^+$, $N_{\text{оксаз}}H^+$, CH_3OH^+ (50...95)	340	–	500...510

При анализе спектральных характеристик пиридилоксазолов, внедренных в силикатные пленки, установлено, что в спектрах поглощения $4RuOCH_3PO$ пленок кроме полосы, соответствующей нейтральной форме с $\lambda_{max}=340$ нм, начинает формироваться полоса поглощения, соответствующая катионной форме ($\lambda_{max}=420$ нм). Это связано с тем, что в силикатной матрице происходит перенос протона от силанольных ($\equiv SiOH$) групп матрицы к атомам азота пиридинового цикла молекул красителя, т. е. часть молекул $4RuOCH_3PO$ в силикатной матрице уже в основном S_0 состоянии находится в ионной форме. Спектры поглощения $4RuOCH_3POCH_2Ph^+Cl^-$ в силикатных гель-пленках практически совпадают со спектрами поглощения этанольных растворов этой молекулы с $\lambda_{max}=430$ нм, т. е. переноса протона в S_0 состоянии для этой молекулы не происходит.

На рис. 9 приведены спектры флуоресценции пиридилоксазолов в различных силикатных матрицах,

из которых следует, что флуоресценция нейтральной формы $4\text{PyOSCH}_3\text{PO}$ ($\lambda_{\text{макс}}=435\text{--}470$ нм, табл. 2) незначительна, большая часть этих молекул излучает в ионных формах в области 530, 550, 580 нм, образование которых происходит в возбужденном состоянии.

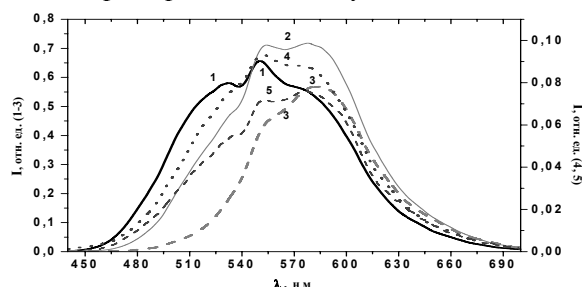


Рис. 9. Спектры флуоресценции: $4\text{PyOSCH}_3\text{PO}$: 1) в ТЭОС+ВТЭОС (7:3) матрице; $4\text{PyOSCH}_3\text{POCH}_2\text{Ph}^+\text{Cl}^-$: 2) в ТЭОС+ВТЭОС (7:3) матрице; 3) в ТЭОС матрице; 4) в ТЭОС пленке; 5) в ТЭОС+ВТЭОС (4:1) пленке; $\lambda_{\text{возб}}=308$ нм

Спектры флуоресценции $4\text{PyOSCH}_3\text{POCH}_2\text{Ph}^+\text{Cl}^-$ кроме полосы, соответствующей нейтральной форме этой молекулы с $\lambda_{\text{макс}}=580$ нм, имеют заметную интенсивность в более коротковолновой области ($\lambda_{\text{макс}}=500\text{--}550$ нм, рис. 9). Это означает, что флуоресцирует не только нейтральная, но и ионные формы $4\text{PyOSCH}_3\text{POCH}_2\text{Ph}^+\text{Cl}^-$ с протонами на азоте и кислороде оксазольного цикла и кислороде OSCH_3 группы (см. рис. 1 и табл. 2). А поскольку поглощение этой молекулы в матрице, как отмечено выше, соответствует поглощению только нейтральной формы молекулы, это означает, что в возбужденном состоянии происходит фотоперенос протона от силанольных групп матрицы на протоноакцепторные центры $4\text{PyOSCH}_3\text{POCH}_2\text{Ph}^+\text{Cl}^-$ в результате перераспределения электронной плотности при возбужде-

нии молекул. Эти результаты показывают, что в твердотельных силикатных гель-матрицах и тонких пленках, окрашенных производными пиридилоксазола, эти молекулы закрепляются в порах матриц путем взаимодействия своих протоноакцепторных центров с протонодонорными силанольными ($\equiv\text{SiOH}$) группами, «выстилающими» наноразмерные поры силикатной матрицы.

Выводы

1. Увеличение концентрации протонов в сольватной оболочке пиридилоксазолов приводит к структурным изменениям от нейтральной к различным ионным формам: нейтральная \rightarrow катионная \rightarrow дикатионная \rightarrow трикатионная.
2. По изменению спектров поглощения и флуоресценции пиридилоксазолов в подкисленных растворах определены количественные характеристики процессов образования ионов — значения pK_a . Показано, что эффективность образования катионов увеличивается при возбуждении за счет увеличения электронной плотности на протоноакцепторных центрах.
3. Изучение спектроскопическими методами процессов межмолекулярных взаимодействий органических красителей с растворами различной кислотности позволяет интерпретировать механизмы взаимодействия пиридилоксазолов с твердотельными силикатными гель-матрицами. Установлено, что в результате взаимодействия пиридилоксазолов с поверхностью наноразмерных пор силикатных матриц образуются заряженные формы красителей: частично — в основном и преимущественно — в электронно-возбужденном состоянии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бреусова Е.Г., Кузнецова Р.Т., Майер Г.В. Влияние заместителя в фенильном цикле на генерационные свойства замещенных пиридилфенилоксазола // Оптика атмосферы и океана. — 1999. — Т. 12. — № 11. — С. 1041–1044.
2. Кузнецова Р.Т., Манекина Ю.А., Тельминов Е.Н., Майер Г.В., Арабей С.М., Павич Т.А., Соловьев К.Н. Спектроскопические, генерационные и фотохимические характеристики органических молекул в силикатных гель-матрицах // Оптика атмосферы и океана. — 2006. — Т. 19. — № 7. — С. 653–660.
3. Кузнецова Р.Т. Особенности фотопревращений в органических соединениях при мощном лазерном возбуждении. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. — Томск, ТГУ, 2000. — 325 с.
4. Кухто А.В. Электролюминесценция тонких пленок органических соединений (Обзор) // Журнал прикладной спектроскопии. — 2003. — Т. 70. — № 2. — С. 151–176.
5. Yang Y., Wang M., Qian G., Wang Z., Fan X. Laser properties and photostabilities of laser dyes doped in ORMOSILs // Optical Materials. — 2004. — V. 24. — P. 621–628.
6. Кузнецова Р.Т., Савенкова Н.С., Копылова Т.Н., Резниченко А.В., Тавризова М.А. Спектроскопическое изучение переноса протона в основном и возбужденном состояниях производных кумарина // Химия высоких энергий. — 2003. — Т. 37. — № 4. — С. 287–293.
7. Артюхов В.Я. Квантово-химическое исследование природы электронно-возбужденных состояний, спектров и фотопроцессов в сложных молекулярных системах: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. — Томск, ТГУ, 1997. — 222 с.

Поступила 30.10.2007 г.